

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-31976

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 09 K 3/10  
 B 29 D 27/00  
 C 08 G 18/14  
 18/64

識別記号

府内整理番号  
 6526-4H  
 2114-4F  
 7016-4J  
 7016-4J

⑭ 公開 昭和57年(1982)2月20日

発明の数 1  
 番査請求 未請求

(全 8 頁)

## ⑮ ポリウレタンフォームシーリング材の製造法

横浜市磯子区新磯子町1番地日

⑯ 特願 昭55-106795  
 ⑰ 出願 昭55(1980)8月5日  
 ⑯ 発明者 村田昇

⑯ 出願人 日本発条株式会社  
 横浜市磯子区新磯子町1番地  
 ⑯ 代理人 弁理士 保高春一

## 明細書

1. 発明の名称 ポリウレタンフォームシーリング材の製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. ポリオール、ポリイソシアナート、発泡剤、触媒およびセル安定剤を使用して、第1工程として独立気泡性ポリウレタンフォームを作り、発泡反応終了後、次いで第2工程としてクラッシングで通気度 $10 \text{ cc/cm}^2/\text{sec.}$  (JIS L-1004で測定) 以下に連続気泡化させることを特徴とするポリウレタンフォームシーリング材の製造法。
2. クラッシングがロール間を1段または2段以上通過させて行うことからなる特許請求の範囲第1項記載のポリウレタンフォームシーリング材の製造法。
3. ポリオールがジエン系ポリオール、ダイマー酸系ポリオールおよびヒマシ油系ポリオールから選ばれたポリオールが全ポリオールの約重畳%以上である特許請求の範囲第1項記

載のポリウレタンフォームシーリング材の製造法。

4. セル安定剤が水酸基を有するシリコン界面活性剤である特許請求の範囲第1項記載のポリウレタンフォームシーリング材の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は液体および気体特に水および空気に対して優れたシーリング性を有する連続気泡性の軟質ポリウレタンフォームシーリング材の製造法に関する。

従来の連続気泡性の軟質ポリウレタンフォームシーリング材としては、一般のポリエーテル型、ポリエステル型の汎用連続気泡性の軟質ポリウレタンフォームをシーリングしようとする間際に圧縮させて使用してきた。

このようなシーリング材としては、できるだけ通気性を低下させる必要がある。しかし、ポリウレタンフォームはポリオール、水およびポリイソシアナートの競合反応で生成し、すなわち、ポリオールとポリイソシアナートのケル化反応と、水

Applicants: Takahiro Tanaka  
 Title: Low Air-Permeability Flexible  
 Polyurethane Foam Block, and...  
 U.S. Serial No. not yet known  
 Filed: July 23, 2003  
 Exhibit 2

記した汎用ポリウレタンフォームの製造におけると同様に困難であつた。

本発明は連続気泡性の軟質ポリウレタンフォームの製法を改善し、通気度の小さいものを安定に量産し得る方法を提供するにある。

本発明者は前記目的を達成するため観察研究の結果、ポリオール、ポリイソシアナート、発泡剤、触媒およびセル安定剤を使用して、必要に応じ更に架橋剤、充填材等も使用して、第一工程として独立気泡性ポリウレタンフォームを製造し、発泡反応終了後、第二工程としてクラッシングで連続気泡化させると、クラッシングの度合を自由に調整することにより希望の通気度、特に10mm厚さにおける通気度を10cc/cm<sup>2</sup>/sec以下、好ましくは3cc/cm<sup>2</sup>/sec以下に容易に安定して得られることを見出し、本発明を完成した。

本発明の方法における第二工程のクラッシングの時期は、キュア-温度、触媒の種類および量によつて変わるが、一般に発泡反応終了後（大きく収縮する直前までに）、すなわち発泡し 密度が

低下して最も密度が低下した時点から60分以内、好ましくは15分以内に行なうことが好ましい。

クラッシング法としては、特にロールによる方法が好ましく、更に1段のロール処理よりも第1図におけるロール2, 2'および3, 3'間に独立気泡フォーム1を通過させることが好ましい。一段のロール処理では特にフォーム体形成のゲル化反応が発泡反応に較べて強い場合はフォーム全体が破れてしまうと言う問題があり、また、フォーム体の製造速度に比べてクラッシング速度が低く抑えられるため、生産性が低下するので、2段以上のロールで処理することが好ましい。複数個のクラッシングロールを使用する場合には、最初のクラッシングロールから順次にクラッシング度合を大きくするのがよい。それはクラッシングロールの間隔を順次に小さくすることによつて行なうことができる。またクラッシングロールは平行に並べるよりは第2図に示すように大径ロール4の周囲に沿つて小クラッシングロール2を数個設け、順次に大径ロールと小ロール間に独立気泡フォーム

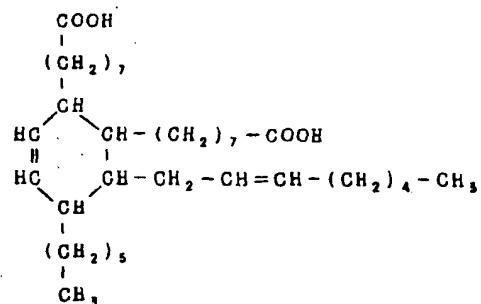
1を通過させるようにすることが好ましい。

本発明の方法におけるポリウレタン原料のポリオールは、汎用のポリオール類は勿論、疎水性の大きいポリオールがすべて使用される。しかし、疎水性の大きいポリオールが好ましい。

汎用ポリオールとしては、末端にヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオールが挙げられる。

ポリューテルポリオールとしては、例えばアロビレングリコール、ジアロビレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、サツカロール、エチレンジアミン、トリレンジアミン等の活性水素化合物にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ステレンオキサイド等のオキサイド物の付加重合させたもの、またこの種のポリエーテルにアクリロニトリル、ステレン等をグラフト重合させた所謂ポリマー・ポリオールが挙げられる。

その代表的な構造は下記の通りである。



ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、フタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、アザビレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール等のポリヒドロキシ化合物との重結合反応物あるいはラクトン酸の開環重合物等が挙げられる。

以上のようなポリオールを使用して得られるポリウレタンフォームは空気等の気体シーリング材としては適しているが、防水性シーリング材または防水・気体専用とするシーリング材としては好ましくない。

防水用シーリング材を製造するには、ポリオールとして、疎水性の大きいダイマー酸誘導体ポリオール、ひまし油、ひまし油誘導体ポリオール、ジエン系ポリオールなどを使用することが好ましい。

前記ダイマー酸とは、二塩基性酸で、二つの一塩基性脂肪酸が炭素-炭素の共有結合により二分子結合して得られる分子量が2倍の二塩基性酸である。

短鎖ジオール、トリオール等との変性エステル、および前記両者の反応生成物であるエステル・エーテル化合物等が挙げられる。

ジエン系ポリオールとしては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジエン化合物のラジカル的もしくはアニオン的共重合物を水酸基化したポリジエン系ポリオール、または前記ジエン化合物とメチレンまたはアクリロニトリルなどのビニル化合物とのラジカル的もしくはアニオン的共重合物を水酸基化したもののが挙げられる。

本発明において使用するポリオールの平均官能基数は1.8~4.5、好ましくは2.0~3.5、その平均水酸基価は25~200、好ましくは30~150である。

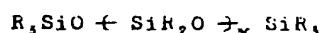
この範囲の水酸基価および官能基数よりも低い場合は、発泡反応とゲル化反応のバランスがとりにくくなり正常な独立気泡フォームを形成し難く、これをクラッシングするとセルが崩壊して正常な連続気泡フォーム体とすることはできない。またこの範囲より高い場合は、ゲル化反応が早くなり

ダイマー酸の工業的製法においては、ダイマー酸以外にモノマー酸、三塩基性酸および重合酸が含まれるが、それをそのまま使用することができる。ダイマー酸ポリオールとしては、ダイマー酸と短鎖のジオール、トリオールとの反応生成物、アルキレンオキサイド付加物、これらの反応生成物であるエステル-エーテル化合物、およびダイマー酸の1部を他の多塩基酸で置換えた前記のようなものでもよい。

ひまし油誘導体としては、ひまし油とアルキレンオキサイドの反応生成物、ひまし油と多塩基酸、

過ぎ、網状架橋化が進みやすくなり、圧縮に際しフォーム全体が破断される欠点が生ずる。

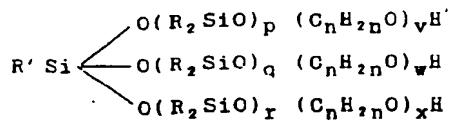
セル安定剤としては、特定されないが、下記に示すような有機シリコン化合物が好ましい。



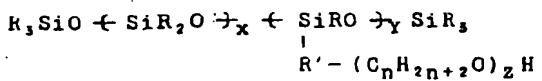
(式中、Rはメチル基、エチル基、ブチル基などのアルキル基またはフェニル基などのアリール基を表わし、Xは0または整数を表わす。)

これらの有機シリコン化合物は、汎用のポリエーテルポリオール、ホリエステルポリオールを用いたポリウレタンフォームの製造の場合においても防水性を向上し得られるが、疎水性ポリオールを使用するポリウレタンフォームにおいては更に一層防水性を向上させることができる。

特に水酸基を有する有機シリコン化合物が好ましい。それは、この水酸基がイソシアナートと反応しウレタン結合化するため、疎水性化され防水性を向上させるものと考えられる。次に水酸基を有する有機シリコン化合物を例示する。



(式中、R, R'はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基、P, Q, R, V, W, Xは0~100の整数、nは2~4の整数を表わす。)



(式中、RはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基、R'は2価の有機基、nは2～4の整数、x、y、zは0～100の整数を表わす。)

本発明に使用するポリイソシアナート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフエニレンポリイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、および水添ポリメチレンポリフエニレンポリイソシアナートが挙げられる。これらは単独または2以上の混合物として使用することができる。

触点あるいは軟化点が150℃以下である実質的に炭化水素よりなる物質であればよい。例えばバラフイン、ワックス、コールタル、アスファルト、ナフサクラッキング時に副生するC<sub>4</sub>～C<sub>11</sub>馏分を複合させた石油樹脂類、ポリブチレン、伸展油などの石油系油、二塩基性カルボン酸エステルなどの可塑剤、動植物油等が挙げられる。

前記のもの以外、一般のポリウレタンフォームにおいて使用される架橋剤、カーボンブラック、炭酸カルシウムなどの充填剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を適宜混合使用し得られる。また更に軟質性の改善、接触面との密着性の増加、コストダウン等の目的で遮音材、粘着付与剤を加えることもできる。

本発明における防水性の試験は、第3図および第4図に示す外径たて横共に98mm、内径たて横共に68mm、厚さ10mmの角形状の試料5を2枚のアクリル樹脂板6、6'間にさみ、中央部に設けた注水管8から水を注水し、水圧（水柱の高さ）を変化させ、また2枚のアクリル樹脂板6、6'間で試

これらの内、トリレンジイソシアナートまたはポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナートが優れている。

発泡剤としては、水、モノ弗化トリ塩化メタン、ジ塩化メタンなどのハロゲン化アルカン、ブタン、ペンタンなどの低沸点アルカン、分解留出ガスを発生するアゾビスイソブチルニトリル等が挙げられる。これらは単独または2以上を使用することができる。しかし、これに限定されるものではなく、空気を吹込んで攪拌する所謂機械発泡でもよい。

触媒としては、例えば3級アミン、有機スズ化合物が挙げられる。その代表的化合物として、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、カーメチルモルホリン、カーエチルモルホリン、N、N',N'-テトラメチルブタンジアミン、オクテングリコールスズ、ジブチルラウリン酸第2スズが挙げられる。しかし、これに限定されるものではない。

充填剤として、次のようなものを添加してもよい。例えば、常圧における沸点が 200 °C 以上で、

料をはさむ時スペーサーの厚さを変え圧縮率を変化させて、水を注入してから何分後に漏水し始めたかを計つたものである。実験時間は原則として60分とし、場合によつてはそれ以上とした。

本発明の方法によると、第一工程で独立気泡フォームを作り、第二工程でクラッシングにより連続気泡にするため、極めて安定に量産し得られ、しかも通気性の小さいシーリング材として適するものを確実に得られる優れた効果を有する。

得られたものは通気性を有しながら、優れたシリングを有し、自動車のエンダーシーラー、フロントミラーシーラー、ベンチレーターシーラー、エアコンジョイントシール、冷蔵車等のシリング材、シールド工法用シリング材として有効に使用し得られる。

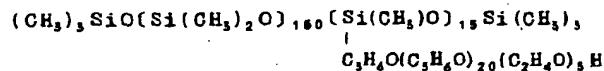
### 实施例 1.

グリセリンにプロピレンオキサイドを付加重合した分子量 300 のポリエーテルポリオール 100 重量部、(以下、部はことわらない限り重量部を示す。) 水 2.5 部、トリエチレンジアミン (ダブコ

ヒマシ油 LV ) 0.2 部、スタナスオクテート 0.35 部、トリレンジイソシアナート ( T - 80 ) ( 2.4/2.6 同性体比 80/20 ) 33.5 部、下記に示すオルガノシリコン化合物 1 部を原料温度 25°C で急速に混合して独立気泡のポリウレタンフォームを製造した。発泡反応が終了する直前に 100°C に保たれたキュアーチップに入れ、最も密度が低下した時点後、3 つのクラッシングロールで加温状態でクラッシングした。クラッシングにおける圧力の強さ、および圧力速度とキュアーハーフタイムを調整することにより、一般的のクラッシングを行わない連続気泡の製造法では得難い通気度 0.6 cc/cm<sup>2</sup>/sec ( 試料厚さ 10 mm ) の連続気泡フォームが安定に得られた。

得られたフォーム体を 70% 圧縮状態で水柱 12.7 mm の空気圧下で空気の漏れを測定したが、空気の漏れは非常に小さかつた。この防水性は後記の表-1 に示す通りであつた。

#### 使用した有機シリコン化合物



原料温度 フォーム No.	25°C	30°C
1	17.6	2.7
2	2.7	收縮
3	15.1	同上
4	收縮	半收縮
5	3.1	8.1

但し、通気度単位は cc/cm<sup>2</sup>/sec. ( 10 mm 厚さ ) 前記の表から明らかのように、原料温度で大きくフォーム物性が変化し、また同一温度条件においても安定した通気性を有するフォームは得られなかつた。

表-1

試料	通気度 cc/cm <sup>2</sup> /sec	75% 圧縮時の漏れ開始時間	
		水柱 1 cm	水柱 3 cm
実施例1	0.6	6.5 時間	2.25 時間
比較例1	2.5	6 時間	2 時間
比較例2	2.7	25 秒	8 秒

#### 比較例1

実施例1 の発泡体の製造において、トリエチレンジアミン 0.4 部、スタナスオクテート 0.25 部、とした以外は同一条件で連続気泡フォーム体を作つた。フォーム体を 5 回製造したが、通気度は 2.1 cc/cm<sup>2</sup>/sec ~ 32.3 cc/cm<sup>2</sup>/sec まで変化し、通気度 10.2 cc/cm<sup>2</sup>/sec 以下にすることは製造安定性が非常に難かつた。

#### 比較例2

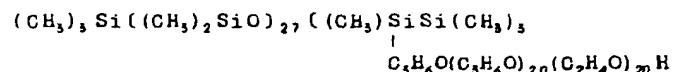
実施例1 の発泡体の製造に際し、セル安定剤として末端にアセチル基を有するポリシロキサン・オキシルアルキレン共重合体 SH-190 ( 東レシリコン社製 ) 1 部を使用し、原料温度を変化させてフォーム体を製造した。得られたフォームの通気度は次の通りであつた。

ここに言う圧縮%は次のものを示すものである。  
( 以下同じことを示す。 )

$$\text{圧縮\%} = \frac{\text{圧縮前のフォーム厚さ} - \text{圧縮後のフォーム厚さ}}{\text{圧縮前のフォーム厚さ}} \times 100$$

#### 実施例2

ヒマシ油 ( 水酸基価 162 ) 100 部、水 2.0 部、トリエチレンジアミン 0.2 部、トリレンジイソシアナート T - 80 ( 2.4/2.6 同性体比 80/20 ) 44.5 部、セル安定剤として下記のもの 1.5 部、モノフルオロトリクロロメタン 3.0 部を、原料温度 25°C で急速に攪拌し、発泡反応が終了した後、100°C に加熱された乾燥器に入れた。6 分間キュアーした後取り出したフォームは独立気泡性のものであつた。これを実施例1 と同様にしてクラッシングしたところ、通気度 1.7 cc/cm<sup>2</sup>/sec の独立気泡性のフォームが安定して得られた。



得られたフォーム体を30 cm水圧下で24時間漏水試験を行つたが、全く漏水しなかつた。

またクラッシング工程でクラッシング条件を変えることによつて、通気度  $0.3 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$  以下のもの、あるいは  $4.8 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$  程度のものに自由に安定して得られた。

#### 実施例3

ベンタエリスリトールにエチレン・プロピレンオキサイド（エチレンオキサイド20重量%）を付加した分子量6400のポリエーテル50部、グリセリンに前記と同じエチレン・プロピレンオキサイドを付加し、その後アクリルニトリルをグラフトしたポリマー・ポリオール（商品名POP-31-28三井日曹クレタン社製）50部、水2.3部、シリコン界面活性剤（商品名SF-2962東レシリコン社製）1.0部、エチレンジアミンにプロピレンオキサイドを付加したもの（商品名Quadrol旭電化工業社製）1.0部、アミン系触媒（商品名花王ライザーR61）0.3部、トリエチレンジアミン（Dabco 33 LV、ダブコ社製）0.4部、粗製ポリメ

チレンポリフェニレンポリイソシアートとトリレンジイソシアートを1対1の重量割合で混合したもの37.2部、これらを原料温度25°Cで急速に混合しフォームを形成させた。発泡終了後100°Cに保つた乾燥器に入れて9分間キュアーした後取り出した。得られた独立気泡体を実施例1と同様にして通気度  $2.9 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$  のフォーム体を得た。クラッシングをくり返すことにより通気度をあげることができ、 $0.3 \sim 3.1 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$  の範囲のものが安定して得られる。

#### 実施例4

水酸基含量0.83 meq/gのポリブタジエンポリオール（アルコケミカル社製、商品名Poly BD-R-45 HT）100 g、トリレンジイソシアート（T-80）31.5 g、水2.5 g、アスファルト／伸展油AH-10（出光石油社製）重量比4/1の割合のもの400 g、トリエチレンジアミン3 g、スタナスオクテート4 g、ポリジメチルシリキサン・ポリオキシエチルプロピレン共重合物1 gからアスファルト・伸展油の混合物以外は室温で混合し

てフォームを製造した。アスファルト・伸展油の混合物の温度を75°C～90°Cに変化させて得られたフォームのクラッシング前後のフォームのセル状態は下記の通りであつた。

アスファルト・伸展油 温度	65°C	70°C	75°C	80°C	85°C	90°C
クラッシング前の フォームのセル状態	パンク	連通	独泡	左向	左向	左向
通 気 度	8.0	—	—	—	—	—
クラッシング後の フォームのセル状態		連通	左向	左向	左向	左向
通 気 度		0.8	0.21	1.5	0.45	

前記から明らかのように、アスファルト・伸展油を混合する場合は、その温度が75°C以下では独立気泡が得られない。独立気泡のものをクラッキングすることにより、通気度が  $10 \text{ cc/cm}^2/\text{sec}$  以下のものが安定して得られた。該フォーム体を80%圧縮における防水性を調べた結果、7 cm水圧で24時間全く漏水しなかつた。フォーム体の密度は約  $0.25 \text{ g/cm}^3$  であつた。

#### 実施例5～8

ダイマー酸とジエチレングリコールから合成した水酸基価60、酸価1.2、官能基数約2.1のポリエステル100部、トリレンジイソシアートT-75（2.4/2.6異性体比75/35）28.9部、水2.0部、セル安定剤0.7部、疎水性充填剤30部、トリエチレンジアミン0.15部、スタナスオクテート0.45部からフォームを製造した。セル安定剤の削減、疎水性充填剤の有無による変化は次の通りであつた。実施例5～8におけるセル安定剤は下記に示すポリエーテルグラフトシリコン界面活性剤を使用した。

また、疎水性充填剤としては、石油樹脂（三井PTR、三井石油化学社製）と流動パラフィンとを重量比1/1で混合したものを使用した。

	a/b(モル比)	分子量	R	m	n	充填剤の有無
実施例5	80/20	1700	H	3.3	3	無
実施例6	80/20	2000	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3.3	3	無
実施例7	80/20	1700	H	3.3	3	有
実施例8	80/20	2000	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3.3	3	有
実施例9	ポリジメチルシロキサン					無
実施例10	ポリジメチルシロキサン					有

フォーム原料はポリオールを除きすべて40°Cとし、ポリオールを38°C, 43°Cの2点で各3回行い製造安定性を比較した。

すべて発泡直後は独立気泡のものであり、クラッキングする(実施例1と同様)ことによつて連通気させた。得られたフォームの通気度は次の通りであつた。

### 比較例

実施例5～10の方法においてポリオール原料温度43°Cを基準として触媒、スタナスオクテートの量をそれぞれ低下調整して連続気泡のフォームを3回製造し又同一触媒を用いて原料温度40°Cで3回製造した。得られたフォームの通気度は次の通りであつた。

相当実施例 (比較)	通気度(cc/cm <sup>2</sup> /sec)					
	ポリオール温度 38°C			43°C		
比較例 5	1.7	パンク	0.5			
6	0.3	0.9	2.5			
7	1.5	5.1	3.7			
8	2.9	3.1	4.9	すべて収縮		
9	2.3	3.1	3.9			
10	1.5	2.3	4.0			

この結果が示すように、通気度のばらつきが大きく、またポリオールの温度を3°C上昇させると、

ポリオール 温度	通気度(cc/cm <sup>2</sup> /sec)					
	38°C			43°C		
実施例 5	0.3	0.3	1.1	0.3以下	0.5	0.3以下
同 6	0.5	1.7	0.6	0.8	0.3以下	0.4
同 7	1.7	0.3	0.9	0.3以下	0.2以下	0.2以下
同 8	0.9	0.4	0.5	0.6	0.3以下	1.0
同 9	0.8	0.5	0.5	0.4	0.9	0.5
同 10	0.4	0.8	1.2	0.8	0.3以下	0.3以下

この表における最も通気度の大きいものについて漏水試験を行つた結果を示すと次の通りであつた。

	密度 g/cm <sup>3</sup>	75%圧縮、7cm水柱 における漏水性
実施例5	16.3	0.051 24時間漏水なし
6	16.2	0.054 4時間漏水なし
7	16.1	0.059 24時間漏水なし
8	16.1	0.065 6時間漏水なし
9	16.2	0.060 24時間漏水なし
10	16.2	0.059 24時間漏水なし

すべてフォームが収縮し、安定に製造することが困難である。

### 4図面の簡単な説明

第1図および第2図はクラッキング処理の実施態様を示すものであり、第3図および第4図は漏水試験方法を示すものである。

1：独立気泡フォーム、

2, 2', 3, 3'：小ローラー、

4：大ローラー、5：試験片、

6, 6'：アクリル樹脂板、

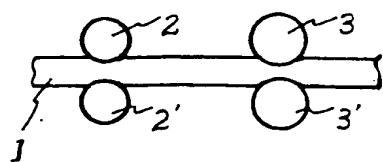
7：スペーサ、

8：注水管。

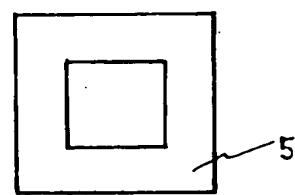
特許出願人 日本発条株式会社

代理人弁理士 保高春一

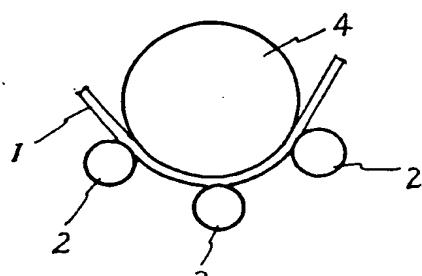
考1図



考3図



考2図



考4図

